

激光选区熔化成形高铜合金致密化行为及其组织性能

张莎莎^{1,3}, 张宝鹏¹, 张文奇¹, 杨欢庆², 郑伟², 王云², 彭东剑², 朱海红^{1*}¹华中科技大学武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074;²西安航天发动机有限公司, 陕西 西安 710100;³中国直升机设计研究所, 江西 景德镇 333000

摘要 高铜合金(也称高强高导铜合金)同时具有高导热导电性和高强度,其复杂零件在航天航空、石油化工、武器装备及海洋舰艇等领域的应用十分广泛。由于对激光吸收率极低、热导率极高,激光选区熔化(Selective Laser Melting, SLM)成形高铜合金的研究才起步。利用 2000 W 高功率光纤激光器作为光源,成形了 QCr0.8 高铜合金,研究了工艺参数对其致密化行为的影响,获得了致密的优化工艺参数,在此基础上,研究了其组织和性能。研究表明:当工艺参数不当时,SLM 成形 QCr0.8 高铜合金会产生圆气孔和不规则的未熔合孔洞,前者出现在输入激光能量过高、出现深熔模式熔道时,后者出现在输入激光能量不足、扫描间距太小及搭接率太大时。优化的工艺参数为:激光功率 2000 W,扫描速度 600 mm/s,扫描间距 0.20 mm,铺粉层厚 0.05 mm。采用优化的工艺参数成形的高铜合金的致密度可以达到 99.9%。其 XOZ 面的微观组织是沿成形方向生长的柱状晶,XOY 面的微观组织可以分为细晶区与粗晶区,采用扫描电镜(SEM)可以观察到细小的胞状晶组织。沉积态时抗拉强度为 234.7 MPa,屈服强度为 173.9 MPa,延伸率为 26.0%,导电率为国际退火铜标准(IACS)的 37.8%;经过时效热处理后,抗拉强度为 468.0 MPa,屈服强度为 377.3 MPa,延伸率为 19.2%,导电率为 IACS 的 98.3%。研究成果为复杂高铜合金零件的制备提供了新方法。

关键词 激光技术; 高强高导 CuCr 合金; 激光选区熔化; 微观组织; 力学性能; 导电性

中图分类号 TG146.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1602005

1 引言

高铜合金(又称高强高导铜合金)由于兼有较高的强度与优良的导电、导热性,在航空航天^[1-2]、热交换器内衬^[3-4]、微波管^[5]、电子元件和电动机等高端制造领域应用广泛^[6-8]。CuCr 合金是其中应用最广泛的一种。然而,高铜合金虽然便于挤压、铸造成形,但是焊接较为困难。因此,复杂形状的高铜合金零件的制备非常困难,例如带有复杂内流道的铜合金零件。

激光选区熔化(Selective Laser Melting, 简称 SLM)成形技术是 20 世纪末期兴起的一种金属材料增材制造技术^[9-12]。它基于零件的三维图形,通过采用高功率密度激光,对金属粉末床逐点逐线逐层扫描、叠加,可以直接制造金属零件。由于光斑小、采用高速振镜扫描、粉末层厚度小、成形精度高,加上增材制造具有降维制造的特点,因此可以直接成形形状结构十分复杂的高性能高精度金属零件,成为近年来最受关注的增材制造技术之一^[13-15]。

目前,SLM 技术成形已经成功应用于镍基合

金^[16]、钴基合金、高强不锈钢^[17]、钛合金^[18]、铝合金等^[19-21]金属零件的制造。但是,关于 SLM 成形铜合金的研究报道很少,技术成熟度也较低。目前,为数不多的 SLM 成形铜合金的研究工作主要集中在激光吸收率相对较高、导热性相对较低、合金元素含量较高的铜合金(如形状记忆铜合金和 CuSn 合金)成形件微观组织与力学性能等方面。Gustmann 等^[22]研究了 SLM 成形 CuAlNiMn 形状记忆合金的工艺,结果表明,工艺参数对致密度、缺陷分布与晶粒尺寸均有较大的影响,优化工艺参数后最高致密度可以达到 99%。Ventura 等^[23]利用 SLM 成形的 Cu-4.3%Sn 合金的致密度可以达到 97%,屈服强度为 274 MPa,延伸率为 5.6%,导电率为国际退火铜标准(IACS)的 24.1%。

相比之下,SLM 成形高铜合金的研究才初步。Liu 等^[24-25]研究了 SLM 成形 C18400 高强高导铜合金,致密度为 92.9%,抗拉强度很低,仅为(49±10.3)MPa。Ma 等^[26]首次通过 SLM 成形了 CuCrZr 铜合金晶格结构,密度高达 8.8761 g/cm³,其极限抗拉强度为 321 MPa,断裂伸长率为 25%。

收稿日期: 2021-10-18; 修回日期: 2021-11-12; 录用日期: 2021-11-22

基金项目: 载人航天预研项目(D050302)、军工稳定支持项目(2019KGW, YY4007Tm)

通信作者: * zhuhh@hust.edu.cn

Wallis 等^[27]研究了 SLM 成形 CuCrZr 试样以及热处理工艺,通过调整热处理参数,得到具有高导热性和高硬度的合金。美国国家航空航天局(NASA)采用 SLM 技术成功制造了具有小尺寸复杂冷却通道的全尺寸发动机部件,成形材料是高强高导铜合金^[28]。然而,由于存在缝隙,成形件需要通过热等静压后处理。这是因为与其他铜合金相比,高铜合金中的合金元素含量很低,铜元素含量高,对激光的吸收率更小、导热率更高^[29],采用现有的激光功率为 500 W 的商用 SLM 设备很难直接制造高密度高性能的成形件。采用绿光激光可以直接获得高性能高密度的高铜零件^[30],但是具有高光束质量的高功率碟片绿光激光器价格昂贵。

针对高铜合金复杂零件的应用前景、当前 SLM 装备现状以及工业激光器的价格和工业化程度,本文

首次采用 2000 W 高功率光纤激光器 SLM 成形了高铜合金 QCr0.8,研究了其致密化行为及组织性能。通过优化工艺参数,获得了高密度、高性能成形件,为相关应用奠定了技术基础。

2 实验材料及方法

本实验采用华中科技大学武汉光电国家研究中心自主研发的 HUST-SLM-300C 型 SLM 设备。其激光器为 IPG YLR-2000 型光纤激光器(波长为 $1.07 \mu\text{m}$,最大功率为 2000 W),最大成形尺寸为 $250 \text{ mm} \times 250 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$,成形腔室的气氛可控。在实验中,采用氩气作为保护气体,氧含量(质量分数)控制在 1×10^{-4} 以下。固定激光功率为 2000 W,激光光斑直径为 $150 \mu\text{m}$,铺粉层厚为 0.05 mm,改变扫描速度和扫描间距,具体的加工工艺如表 1 所示。

表 1 SLM 成形 QCr0.8 合金的工艺参数

Table 1 Process parameters of SLM QCr0.8 alloy

Parameter	Value
Laser power (P) /W	2000
Scanning speed (v) /($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800
Hatching space (h) /mm	0.16, 0.20, 0.24, 0.28
Layer thickness (t) /mm	0.05

实验原材料采用气雾化 QCr0.8 粉末,Cr 含量(质量分数)为 0.5%,其余为 Cu。粉末形貌如图 1(a)所示,粉末粒径分布如图 1(b)所示,平均粒

径为 $35.3 \mu\text{m}$ 。使用前在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘烤 4 h 以增加粉末流动性。基板材料采用纯铜,使用前经过喷砂处理。

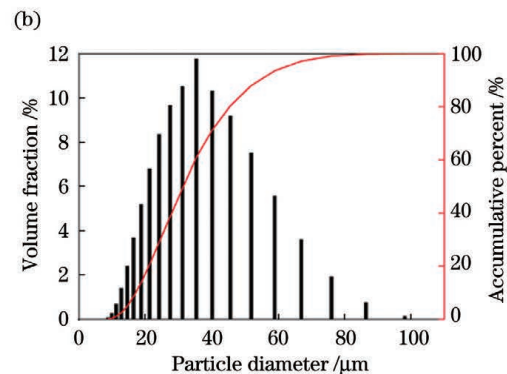
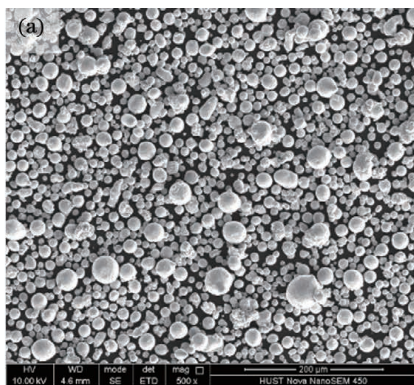


图 1 实验采用的 QCr0.8 粉末。(a)形貌;(b)粒径分布

Fig. 1 QCr0.8 powder used in experiment. (a) Morphology; (b) particle-size distribution

金相试样采用标准的金相工艺制作后,采用图像法测量成形试样的致密度,采用 Nikon EPIPHOT 300 光学显微镜和 FEI Nova Nano SEM 450 扫描电镜观察试样的微观组织,采用 X 射线衍射(XRD)谱分析材料的相组成。薄片试样经过质量比为 1:1:2 的磷酸、乙醇和去离子水的混合试剂双喷减薄后,使用 FEI Tecnai-G2-F30 透射电镜观察其形貌。采用 Zwick/Roell 实验机测试试样的拉伸性能。采用 CHT3540-1 DC 直流电阻测试仪测试试样的导电率,试样尺寸为 $2 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 。采用 SBF-H 型真空钎焊炉

进行时效处理,热处理制度为:在 $480 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 4 h 后炉冷。

3 分析与讨论

3.1 致密化行为

图 2 为激光功率固定为 2000 W 时,试样致密度与扫描速度的关系。可以发现,试样的致密度随着扫描速度的增大先稍微增大后减小。图 3 是固定扫描间距为 0.20 mm 时,不同扫描速度下 SLM 成形试样的金相照片。可以看到,对于 SLM 成形的 QCr0.8,其

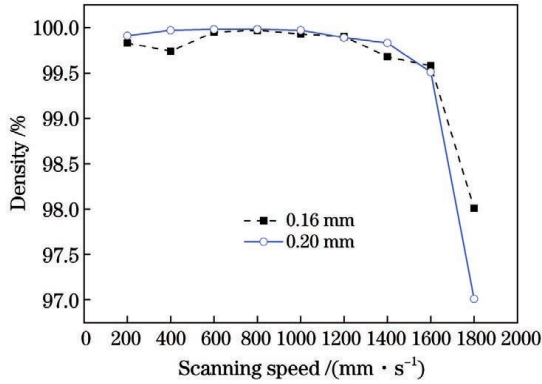


图 2 不同扫描间距下 SLM 成形 QCr0.8 试样的致密度与扫描速度的关系

Fig. 2 Density of SLM QCr0.8 versus scanning speed under different hatching spaces

缺陷主要为孔洞,按照其形状和大小,可以分为以下两种。

当扫描速度很低时,形成的缺陷主要是近似圆形的孔洞,如图 3(a)、(b)所示。这种孔洞尺寸较小,一般孔洞直径在 100 μm 左右。低速扫描时,粉末吸收的激光能量较高,导致熔池温度过高,熔池运动剧烈,卷入了成形气氛中的保护气体^[31]。当熔池凝固时,保护气体来不及从熔池中逸出,形成近似圆形的孔洞。

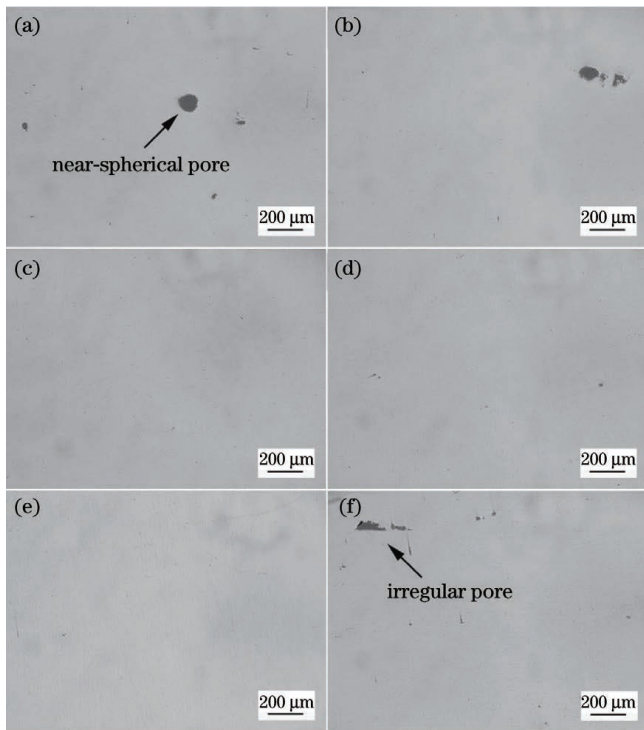


图 3 扫描间距为 0.20 mm 时不同扫描速度下 SLM 成形的 QCr0.8 试样的光镜图。(a) 200 mm/s; (b) 400 mm/s; (c) 600 mm/s; (d) 800 mm/s; (e) 1000 mm/s; (f) 1200 mm/s

Fig. 3 OM images of SLM QCr0.8 samples under different scanning speeds at hatching space of 0.20 mm. (a) 200 mm/s; (b) 400 mm/s; (c) 600 mm/s; (d) 800 mm/s; (e) 1000 mm/s; (f) 1200 mm/s

虽然低速度扫描时熔池存在时间较长,但是由于所形成的熔池深度大,气体难以逸出,因此留在熔道内。这些近圆形的孔洞的存在使得试样的致密度较低。一般情况下,大气孔内的气体较小时孔内的气体容易逸出,因此这种留在熔道内的圆形气孔尺寸一般较小。

当扫描速度很高时,形成的缺陷主要是形状不规则孔洞,如图 3(e)、(f)所示。这是因为随着扫描速度的升高,熔池温度低,熔融金属的黏度较高,流动性较差;此外,熔池存在时间较短,金属熔体来不及铺展,导致熔道不连续,熔道的接触角大。在块体成形时,熔道与熔道之间、层与层之间的结合不紧密,部分区域粉末没有被熔化或者被扫描,出现不规则孔洞,导致成形试样的致密度较低。

经过工艺参数优化,在激光功率固定为 2000 W,扫描速度为 600~1000 mm/s 时可以获得致密成形,在成形块体的光镜图中没有观察到孔隙缺陷,如图 3(c)~(e)所示。

图 4 为激光功率为 2000 W,扫描速度为 600 mm/s 和 800 mm/s 时,成形试样致密度与扫描间距的关系。从图 4 可以看出,随着扫描间距的增大,成形试样的致密度先增大后减小。当扫描间距为 0.20 mm 时,试样的致密度最大。

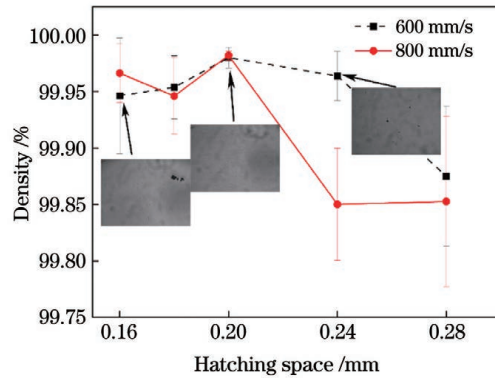


图 4 不同扫描速度下扫描间距对成形试样致密度的影响
Fig. 4 Influence of hatching space on relative density under different scanning speeds

扫描间距通过影响道与道之间的搭接率来影响试样的致密度。在成形过程中,激光辐照区域分为粉末与实体两部分。当扫描间距过小时,道与道之间的搭接率过大,激光辐照区域中实体所占比例增大。由于铜合金实体对激光的吸收率比粉末对激光的吸收率小得多,热导率大得多,因此,熔池吸收的激光能量少,导致形成的熔池宽度与深度小,使成形试样内部产生不规则孔洞,导致致密度较低,如图 5(b)所示。

当扫描间距过大时,道与道之间的搭接率变小,部分区域的粉末熔化不充分甚至未熔化,导致道间产生孔隙^[32];扫描间距过大还会引起表面粗糙度增大,导致下一层铺粉层厚不均匀,粉床太厚的地方也会产生未熔粉末,出现不规则孔洞,进而致密度降低,如图 5(c)所示。当扫描间距为 0.20 mm 时,成形试样

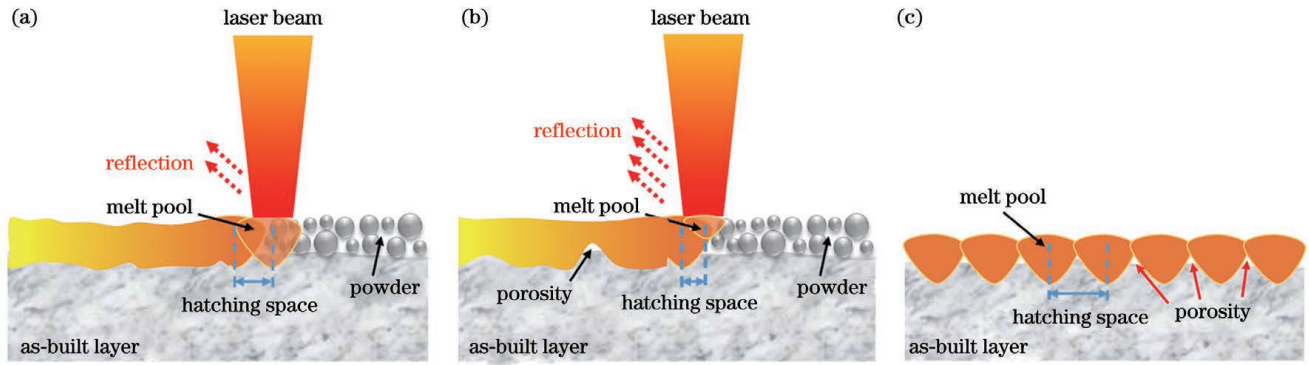


图 5 不同扫描间距下孔隙的形成示意图。(a)合适的扫描间距;(b)扫描间距太小;(c)扫描间距太大

Fig. 5 Schematics of pore formation under different hatching spaces. (a) Appropriate hatching space; (b) small hatching space; (c) large hatching space

的致密度最大。合适的扫描带来高的致密度,如图 5(a)所示。

综上所述,当激光功率为 2000 W,扫描速度为 600 mm/s,扫描间距为 0.20 mm,层厚为 0.05 mm 时,SLM 成形试样的致密度最大,可以达到 99.9% 以上,这组参数为最优工艺参数。

3.2 微观组织

图 6 为最优工艺参数下 SLM 成形的试样与 QCr0.8 锻后退火态和原始粉末态试样的 XRD 图谱对比。可以看出,不同状态的 QCr0.8 合金的主要相为 α -Cu,没有观察到 Cr 相或 CuCr 化合物。这是因为

合金中 Cr 的总含量(质量分数)只有 0.5%,受 XRD 测试仪器的精度限制,无法观察到析出相。

图 6(b)为放大的(111)面图谱。可以看出,对于(111)面,锻后退火态试样 XRD 峰的角度最大,接着是粉末态试样的 XRD 峰,SLM 成形试样的 XRD 峰的角度最小。XRD 峰向低角度方向偏移,说明其晶格常数增加。由于 Cr 原子半径为 0.185 nm,大于 Cu 原子半径(Cu 原子半径为 0.157 nm),当 Cr 固溶进入 Cu 基体中,发生晶格畸变,导致晶格常数增加。因此,XRD 峰向低角度方向偏移,说明晶格常数增大,Cr 在 Cu 基体中的固溶度增大。

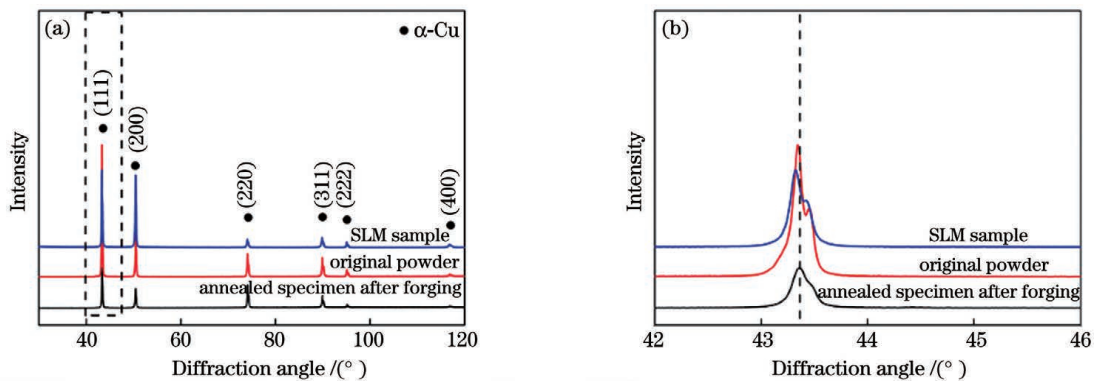


图 6 不同状态下 QCr0.8 合金的 XRD 图谱。(a)整体图谱;(b)局部图谱

Fig. 6 XRD patterns of QCr0.8 alloy in different states. (a) Whole map; (b) local map

因此,与锻后退火态试样与原始粉末相比,SLM 成形试样中的 Cr 在基体中的固溶度较高。这是因为在传统铸造成形的过程中,冷却速率一般小于 100 K/s,但是 SLM 成形过程中的冷却速率可以高达 $10^4 \sim 10^5$ K/s,远远高于传统铸造过程中的冷却速度^[33]。SLM 成形过程中的冷却速率较高,Cr 来不及从 Cu 基体中析出,因此 SLM 成形试样中 Cr 的固溶度比锻后退火态试样的高。

图 7 为最优参数下 SLM 成形试样的典型微观组织。由于 SLM 是通过层层叠加的方式成形试样的,成形试样 XOZ 面与 XOY 面的组织形貌不同。如图 7(a)所示,在 XOZ 面可以观察到半圆形熔池,熔池在层与层之间互相重叠,没有观察到裂纹或孔隙,说明

试样成形良好。XOZ 面的晶粒为沿成形方向生长的柱状晶,柱状晶贯穿多个熔池。由于铜合金实体的导热率比粉末大,而且成形过程中采用的激光功率较高,因此,与 SLM 成形不锈钢、高温合金和铝合金等相比,SLM 成形铜合金的柱状晶尺寸较大,其柱状晶长度约为几百微米。图 7(b)为 XOY 面的微观组织,可以观察到清晰的熔池边界。根据晶粒的大小,熔池可以分为两个区域,熔池中心为细晶区,熔池边缘为粗晶区。凝固组织的晶粒尺寸与冷却速度有关。熔池边缘的冷却速度最高,越靠近熔池中心,冷却速度越低^[34]。由于铜合金的导热率很高,因此熔池中央与边缘的冷却速度差别极大,熔池内有粗晶区与细晶区之分。

图 8 为锻后退火态试样的微观组织。其微观组织

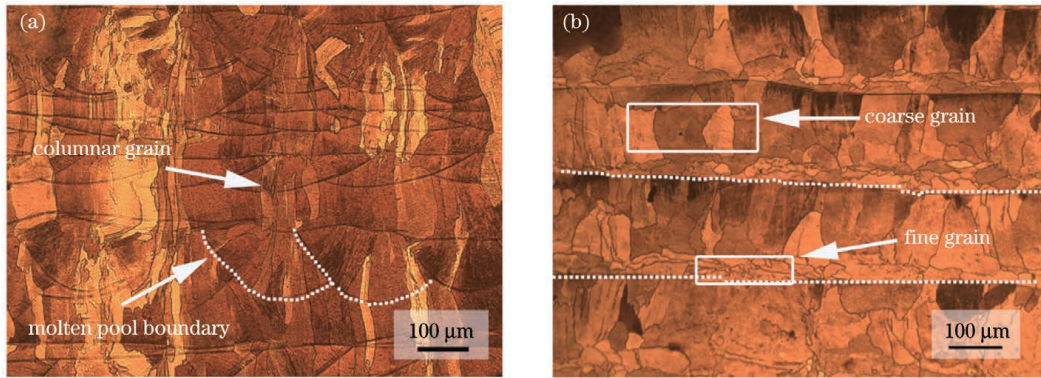


图 7 SLM 成形 QCr0.8 试样的典型微观组织。(a)XOZ 面;(b)XOY 面

Fig. 7 Typical microstructures of SLM QCr0.8 sample. (a) XOZ plane; (b) XOY plane

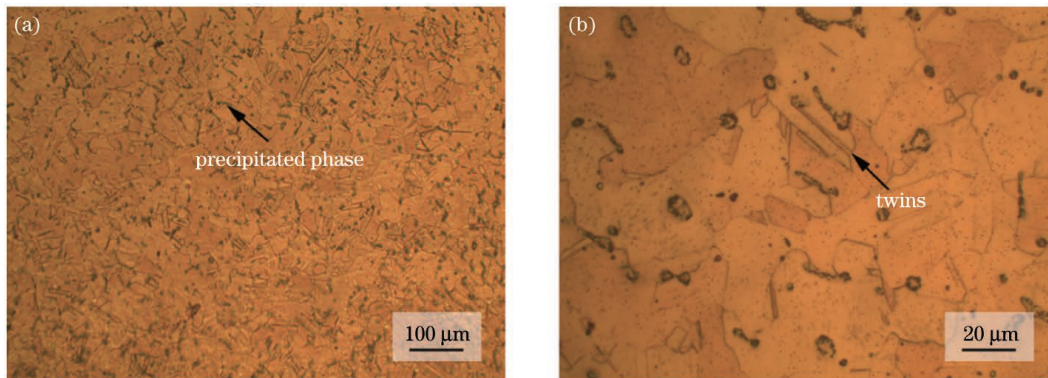


图 8 锻后退火态 QCr0.8 试样的微观组织:(a)低倍光镜下;(b)高倍光镜下

Fig. 8 Microstructure of annealed QCr0.8 alloy after forging. (a) Under low magnification optical microscope; (b) under high magnification optical microscope

主要为等轴晶,晶粒尺寸为 $40\sim 60\ \mu\text{m}$,而且微观组织中存在大量的孪晶,孪晶带宽约为 $2\ \mu\text{m}$ 。在微观组织中还可以观察到大量的颗粒状或长条状析出相,析出相的尺寸为 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ 。与图 7 中 SLM 成形 QCr0.8 试样的微观组织相比,主要有两点不同。第一,晶粒形状不同。由于在 SLM 成形过程中,高斯光束作用于粉末,粉末熔化形成的微小熔池逐点、逐线、逐层凝固,导致成形微观组织是沿成形方向生长的柱状晶。而锻后退火态 QCr0.8 试样首先经过铸造形成尺寸为几百微米的等轴晶微观组织;接着经过挤压锻造等冷变形处理,微观组织变为纤维状;最后在热处理的过程中发生再结晶,再次形成等轴晶组织。与铸造后的组织相比,晶粒细化,且产生大量孪晶。第二,析出相的大小不同。这是由两种成形方式的冷却速度不同造成的。采用传统铸造方式成形时,冷却速度较低,导致析出相聚集长大,在后续锻造与热处理过程中,析出相没有变化,因此在光镜下可以观察到大量析出相。SLM 成形时的冷却速度高,导致析出相来不及聚集长大,弥散分布在基体中,由于光镜倍数较低,因此观察不到析出相。可见,SLM 成形 QCr0.8 试样的微观组织与锻后退火态试样的微观组织有巨大的差异。

图 9 为 SLM 成形 QCr0.8 试样的 SEM 图。从沉积态试样的 SEM 图中可以看出,其熔池内的微观组织为尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$ 的胞晶组织。在 XOZ 面,胞晶垂

直于熔池边界向熔池中心生长。对于 XOY 面,在粗晶区,胞晶的生长方向垂直于激光扫描的方向;在细晶区,胞晶的生长方向平行于激光扫描的方向。

由于 XRD 设备的局限性,无法观察到 SLM 成形 QCr0.8 合金中是否存在 Cr 相。为了进一步确定成形试样的微观结构与相组成,采用场透射电镜 (FTEM) 对样品进行了观察。图 10 为 SLM 成形 QCr0.8 合金的 FTEM 图。在图 10(a)、(b) 的明场像中可以观察到许多平均尺寸约为 $30\ \text{nm}$ 的析出相和位错。根据形状特征,析出相主要分为球形与菱形两种。图 10(c)、(d) 为典型的析出相的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图与快速傅里叶变换 (FFT) 图。经过分析后可知,球形析出相为 Cr 粒子,这与文献[35]中采用塑性变形制备的 CuCr 合金的析出相类型吻合。而菱形颗粒为 Cr_2O_3 相。这是粉末中的氧与 SLM 成形过程中气氛中的少量氧气引起的。在凝固过程中,Cr 原子比 Cu 原子更亲氧,因此形成了 Cr_2O_3 相。

3.3 力学性能与导电性

图 11 为 SLM 成形 QCr0.8 合金沉积态(水平方向)和单时效态的拉伸曲线。表 2 为 SLM 成形 QCr0.8 合金沉积态(水平方向)与 QCr0.8 合金锻后退火态的拉伸性能和导电率对比,其中 UTS 为抗拉强度, $\sigma_{0.2}$ 为屈服强度,EL 为断后延伸率, I 为国际退火铜标准。从表 2 中可以看出,SLM 沉积态试样的抗

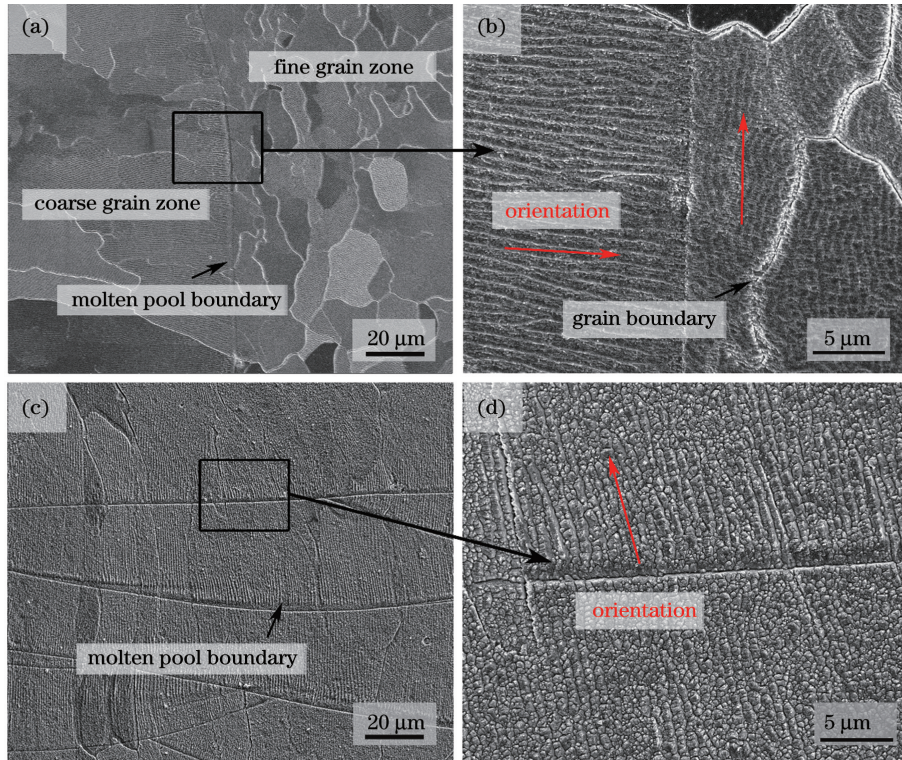


图 9 SLM 成形 QCr0.8 试样的 SEM 图。(a)(b) XOY 面; (c)(d) XOZ 面
Fig. 9 SEM images of SLM QCr0.8 alloy sample. (a)(b) XOY plane; (c)(d) XOZ plane

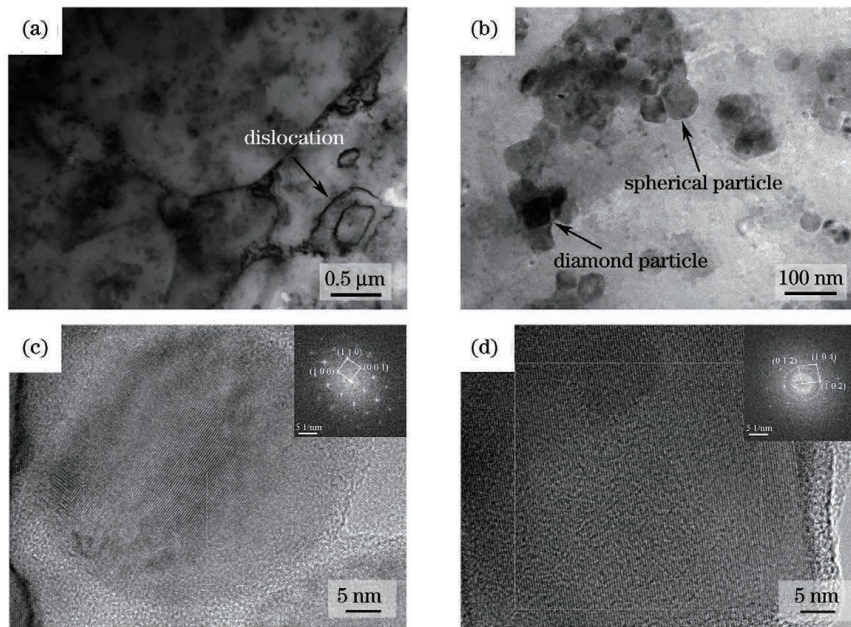


图 10 SLM 成形 QCr0.8 合金沉积态的 FTEM 图。(a) 低倍明场像; (b) 高倍明场像; (c) HRTEM 图; (d) FFT 图
Fig. 10 FTEM images of SLM QCr0.8 alloy. (a) Bright-field image under low magnification; (b) bright-field image under high magnification; (c) HRTEM image; (d) FFT image

拉强度为 234.7 MPa, 屈服强度为 173.9 MPa, 延伸率为 26.0%, 导电率为 IACS 的 37.8%。经单时效处理后, 抗拉强度为 468.0 MPa, 屈服强度为 377.3 MPa, 延伸率为 19.2%, 导电率为 IACS 的 98.3%。SLM 成形试样单时效处理后的强度和导电率显著高于沉积态。SLM 成形单时效态试样的强度和导电率都显著高于同成分的锻后退火态。

图 12 为 SLM 成形 QCr0.8 合金拉伸试样沉积态和单时效态的断口形貌。在拉伸试样的断口处可以观察到大量韧窝, 韧窝的平均尺寸小于 1 μm, 如图 12(b)、(d) 所示。这说明拉伸试样为韧性断裂。

由微观组织分析结果可知, 在 SLM 成形 QCr0.8 合金的微观组织中可以观察到大量纳米级析出相与位错, 因此其强化机制主要为细晶强化、位错强化与析出

表 2 SLM 成形 QCr0.8 合金与锻后退火 QCr0.8 合金间拉伸性能和导电率对比

Table 2 Comparison of tensile property and conductivity between SLM QCr0.8 alloy and annealed QCr0.8 alloy after forging

Sample	UTS /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	EL /%	Conductivity
SLM	234.7	173.9	26.0	0.378I
Aging after SLM	468.0	19.2	0.983I	
Annealing after forging	207.0	80.2	42.5	0.798I

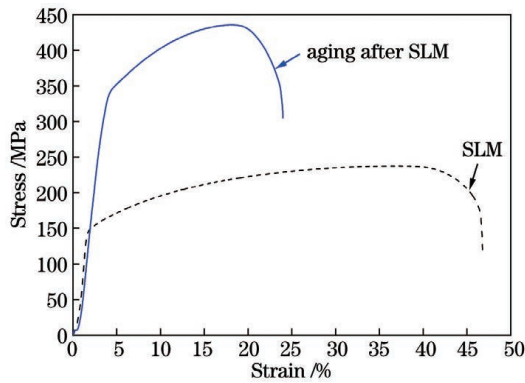


图 11 SLM 成形 QCr0.8 合金沉积态(水平方向)和单时效态的样品拉伸曲线

Fig. 11 Stress-strain curves of SLM QCr0.8 alloy sample in horizontal direction and aged sample

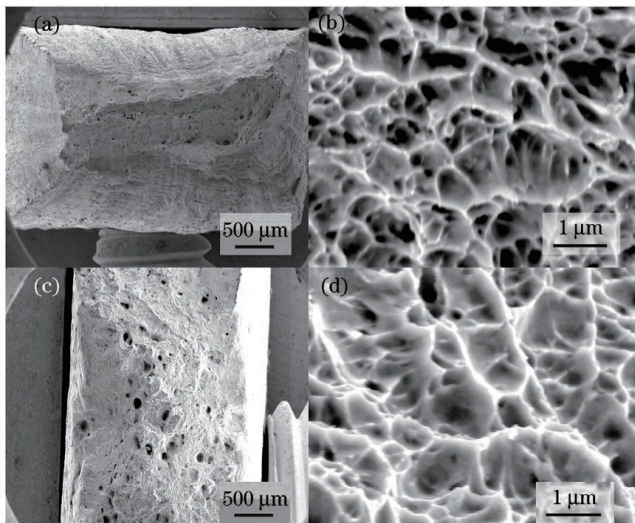


图 12 SLM 成形 QCr0.8 合金拉伸试样的断口形貌。(a)沉积态,低倍;(b)沉积态,高倍;(c)单时效态,低倍;(d)单时效态,高倍

Fig. 12 Fracture morphologies of SLM QCr0.8 alloy tensile sample. (a) As-deposited, low magnification; (b) as-deposited, high magnification; (c) aged, low magnification; (d) aged, high magnification

相强化。而传统锻后退火态 QCr0.8 合金的强化机制主要为孪晶强化与析出相强化。由于传统锻后退火态中析出相的尺寸远远大于 SLM 成形 QCr0.8 合金中析出相的尺寸,因此 SLM 成形 QCr0.8 合金的强度比锻后退火态的强度高。

α -Cu 基体中 Cr 原子是电子运动散射的杂质原子,可置换固溶体中的溶质,会导致其导电率显著降

低^[36]。由相结构的研究结果可知,SLM 成形试样的 Cr 在 Cu 基体中的固溶度远远大于锻后退火态试样的 Cr 在 Cu 基体中的固溶度,因此,SLM 成形 QCr0.8 合金沉积态的导电率小于锻后退火态 QCr0.8 合金的导电率。退火后,Cr 从 Cu 基体中析出,使得导电率升高。

3.4 三维零件制备

在优化后的工艺参数下成形的复杂 QCr0.8 合金零件如图 13 所示,可见成形质量良好。图 13 所示的零件为再生冷却式火箭发动机推力室的内衬,该零件约含有 200 条复杂的内流道。发动机工作时,内衬内壁需要承受高温,流过内流道的冷却液带走热量,使得零件温度保证在熔点以下,从而零件正常服役。

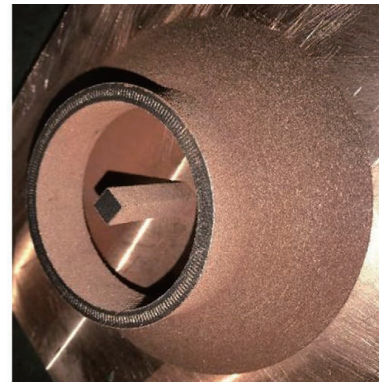


图 13 SLM 成形的含有复杂内流道的 QCr0.8 零件

Fig. 13 SLM QCr0.8 part with complex inner channels

4 结 论

利用 2000 W 高功率光纤激光器 SLM 成形了 QCr0.8 合金,获得了其致密化行为与工艺参数的关系,得到了优化的工艺参数。并在此基础上,研究了其组织和性能,获得了高性能高密度的 SLM 成形试样,并成功制备了三维复杂零件。

高功率 SLM 成形 QCr0.8 合金的冶金缺陷为孔洞。当输入激光能量大时,熔池温度过高,运动剧烈卷入气氛中的保护气体,当熔池凝固时气体来不及逸出,形成近圆形的孔洞;当输入激光能量小时,熔融金属来不及铺展,导致道间、层间结合不紧密,形成不规则孔洞。优化的工艺参数为:激光功率 2000 W,扫描速度 600 mm/s,扫描间距 0.20 mm,层厚 0.05 mm。采用该优化工艺参数,可以实现 QCr0.8 合金的 SLM 致密成形,致密度可达到 99.9%。

SLM 成形 QCr0.8 合金 XOZ 面的微观组织为沿沉积方向生长的柱状晶,柱状晶内部可以观察到细小的胞晶结构。其相组成为 α -Cu 与 Cr、Cr₂O₃ 析出相。其析出相的平均尺寸很小,仅为 30 nm,远远小于 QCr0.8 合金锻后退火态微观组织中的析出相。

SLM 成形 QCr0.8 合金沉积态的抗拉强度为 234.7 MPa,屈服强度为 173.9 MPa,高于锻后退火态;但其延伸率仅为 26.0%,导电率仅为 IACS 的 37.8%,低于锻后退火态。单时效处理后,由于 Cr 从 Cu 基体中析出,强度和导电率大幅提升,抗拉强度可达 468.0 MPa,屈服强度可达 377.3 MPa,导电率可达 IACS 的 98.3%,均高于锻后退火态;但其延伸率有所降低,仅为 19.2%。

参 考 文 献

- [1] Gradl P R, Protz C S, Ellis D L, et al. Progress in additively manufactured copper-alloy GRCo-84, GRCo-42, and bimetallic combustion chambers for liquid rocket engines[C]// 70th international astronautical congress (IAC), October 21-25, 2019, Washington, D. C., USA. Washington, D. C.: NASA, 2019.
- [2] 顾冬冬, 张红梅, 陈洪宇, 等. 航空航天高性能金属材料构件激光增材制造[J]. 中国激光, 2020, 47(5): 0500002.
Gu D D, Zhang H M, Chen H Y, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace components[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0500002.
- [3] Kwon B, Maniscalco N I, Jacobi A M, et al. High power density air-cooled microchannel heat exchanger[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 118: 1276-1283.
- [4] Hong M S, Park I J, Kim J G. Alloying effect of copper concentration on the localized corrosion of aluminum alloy for heat exchanger tube[J]. Metals and Materials International, 2017, 23(4): 708-714.
- [5] Seltzman A H, Wukitch S J. Surface roughness and finishing techniques in selective laser melted GRCo-84 copper for an additive manufactured lower hybrid current drive launcher[J]. Fusion Engineering and Design, 2020, 160: 111801.
- [6] Correia J B, Davies H A, Sellars C M. Strengthening in rapidly solidified age hardened Cu-Cr and Cu-Cr-Zr alloys[J]. Acta Materialia, 1997, 45(1): 177-190.
- [7] 王强松, 娄花芬, 马可定. 铜及铜合金开发与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
Wang Q S, Lou H F, Ma K D. Development and application of copper and copper alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.
- [8] Meng A, Nie J F, Wei K, et al. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of a Cu-Cr-Zr alloy by cold rolling and aging treatment[J]. Vacuum, 2019, 167: 329-335.
- [9] Baitimerov R, Lykov P, Zhrebtsov D, et al. Influence of powder characteristics on processability of AlSi₁₂ alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials, 2018, 11(5): 742.
- [10] Qiu C L, Adkins N J E, Attallah M M. Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti-6Al-4V[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 578: 230-239.
- [11] Liu S W, Zhu H H, Peng G Y, et al. Microstructure prediction of selective laser melting AlSi₁₀Mg using finite element analysis[J]. Materials & Design, 2018, 142: 319-328.
- [12] 秦艳利, 孙博慧, 张昊, 等. 选区激光熔化铝合金及其复合材料在航空航天领域的研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(14): 1402002.
Qin Y L, Sun B H, Zhang H, et al. Development of selective laser melted aluminum alloys and aluminum matrix composites in aerospace field[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(14): 1402002.
- [13] Waqar S, Guo K, Sun J. FEM analysis of thermal and residual stress profile in selective laser melting of 316L stainless steel[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 66: 81-100.
- [14] Wang M S, Liu E W, du Y L, et al. Cracking mechanism and a novel strategy to eliminate cracks in TiAl alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. Scripta Materialia, 2021, 204: 114151.
- [15] 毛亚洲, 杨建玺, 徐文静. 黄铜材料激光微造型过程及其机理研究[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002111.
Mao Y Z, Yang J X, Xu W J. Laser surface texturing process and its mechanism for brass material[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002111.
- [16] de Leon Nope G V, Perez-Andrade L I, Corona-Castuera J, et al. Study of volumetric energy density limitations on the IN718 mesostructure and microstructure in laser powder bed fusion process[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 64: 1261-1272.
- [17] Murkute P, Pasebani S, Isgor O B. Production of corrosion-resistant 316L stainless steel clads on carbon steel using powder bed fusion-selective laser melting[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 273: 116243.
- [18] Karimi J, Suryanarayana C, Okulov I, et al. Selective laser melting of Ti₆Al₄V: effect of laser re-melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 805: 140558.
- [19] 侯伟, 陈静, 储松林, 等. 选区激光熔化成形 AlSi₁₀Mg 组织与拉伸性能的各向异性研究[J]. 中国激光, 2018, 45(7): 0702003.
Hou W, Chen J, Chu S L, et al. Anisotropy of microstructure and tensile properties of AlSi₁₀Mg formed by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(7): 0702003.
- [20] 张文奇, 朱海红, 胡志恒, 等. AlSi₁₀Mg 的激光选区熔化成形研究[J]. 金属学报, 2017, 53(8): 918-926.
Zhang W Q, Zhu H H, Hu Z H, et al. Study on the selective laser melting of AlSi₁₀Mg[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(8): 918-926.
- [21] Hu Z H, Nie X J, Qi Y, et al. Cracking criterion for high strength Al-Cu alloys fabricated by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2021, 37: 101709.
- [22] Gustmann T, Santos J M, Gargarella P, et al. Properties of Cu-based shape-memory alloys prepared by selective laser melting[J]. Shape Memory and Superelasticity, 2017, 3(1): 24-36.
- [23] Ventura A P, Wade C A, Pawlikowski G, et al. Mechanical properties and microstructural characterization of Cu-4.3 pct Sn fabricated by selective laser melting[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(1): 178-187.
- [24] Liu Z H, Zhang D Q, Sing S L, et al. Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy[J]. Materials Characterization, 2014, 94: 116-125.
- [25] Sing S L, Lam L P, Zhang D Q, et al. Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Intermetallic phase formation between AlSi₁₀Mg and C18400 copper alloy[J]. Materials Characterization, 2015, 107: 220-227.
- [26] Ma Z B, Zhang K F, Ren Z H, et al. Selective laser melting of Cu-Cr-Zr copper alloy: parameter optimization, microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154350.
- [27] Wallis C, Buchmayr B. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 744: 215-223.
- [28] 左蔚, 宋梦华, 杨欢庆, 等. 增材制造技术在液体火箭发动机应

- 用述评[J]. 火箭推进, 2018, 44(2): 55-65.
- Zuo W, Song M H, Yang H Q, et al. Application of additive manufacturing technology in liquid rocket engine[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2018, 44(2): 55-65.
- [29] Dobatkin S V, Gubicza J, Shangina D V, et al. High strength and good electrical conductivity in Cu-Cr alloys processed by severe plastic deformation[J]. Materials Letters, 2015, 153: 5-9.
- [30] 顾瑞楠, WONG Kam Sing, 严明. 金、银、铜等典型高反射率材料的激光增材制造[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50(3): 44-57.
- Gu R N, Sing W K, Yan M. Laser additive manufacturing of typical highly reflective materials: gold, silver and copper[J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2020, 50(3): 44-57.
- [31] Aboulkhair N T, Everitt N M, Ashcroft I, et al. Reducing porosity in AlSi₁₀Mg parts processed by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2014, 1/2/3/4: 77-86.
- [32] Nie X J, Zhang H, Zhu H H, et al. Analysis of processing parameters and characteristics of selective laser melted high strength Al-Cu-Mg alloys: from single tracks to cubic samples[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 256: 69-77.
- [33] Karlsson D, Marshal A, Johansson F, et al. Elemental segregation in an AlCoCrFeNi high-entropy alloy—a comparison between selective laser melting and induction melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 195-203.
- [34] Thijs L, Kempen K, Kruth J P, et al. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi₁₀Mg powder[J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1809-1819.
- [35] Dobatkin S V, Gubicza J, Shangina D V, et al. High strength and good electrical conductivity in Cu-Cr alloys processed by severe plastic deformation[J]. Materials Letters, 2015, 153: 5-9.
- [36] Zhang S J, Li R G, Kang H J, et al. A high strength and high electrical conductivity Cu-Cr-Zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 680: 108-114.

Densification Behavior and Microstructure of High Strength and High Conductivity Copper Alloy Fabricated by Selective Laser Melting

Zhang Shasha^{1,3}, Zhang Baopeng¹, Zhang Wenqi¹, Yang Huanqing², Zheng Wei²,
Wang Yun², Peng Dongjian², Zhu Haihong¹

¹ Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China;

² Xi'an Space Engine Company Limited, Xi'an 710100, Shaanxi, China;

³ China Helicopter Research and Development Institute, Jingdezhen 333000, Jiangxi, China

Abstract

Objective High strength and high conductivity copper alloy has high thermal conductivity and high strength simultaneously. Its complex parts are widely used in aerospace, petrochemical engineering, weaponry, oceanographic ship, and other fields. In the past decades, additive manufacturing such as selective laser melting (SLM) has gained increasing attention to fabricate metal parts due to the abilities of design freedom, near-net or net shape production, efficient use of materials, and fabrication of complex geometries. Due to the extremely high laser reflectivity and thermal conductivity, there are a few researches on high strength and high conductivity copper alloy fabricated by SLM. In this paper, a high power fiber laser with the maximum power of 2000 W is used to the SLM QCr0.8 copper alloy. The influence of process parameters on the densification behavior of the SLM QCr0.8 alloy is first studied. Then, the optimal process parameters are obtained. Finally, the microstructure and properties of the SLM QCr0.8 alloy are investigated.

Methods Gas atomized QCr0.8 copper alloy powders with spherical shape are chosen as the starting material. The SLM system at Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology (HUST) is used to manufacture the QCr0.8 alloy samples. The post-heat-treatment condition of the samples is annealing at 480 °C for 4 h followed by furnace cooling. The samples are made by the standard metallographic process and their densities are measured by the image method. The microstructures of the samples are characterized by the optical microscope, the scanning electron microscope, and the transmission electron microscope. The phase structures are tested using X-ray diffraction. The samples are examined using the tester to evaluate the tensile properties at room temperature. After the tensile test, the fracture morphologies are characterized by the scanning electron microscope. The electrical resistances are taken using the resistance tester.

Results and Discussions With the increase of scanning speed, the density of samples first increases slightly and then decreases (Fig. 2). When scanning speed is too low, the defect type is round pores. When scanning speed is too high, the defect type is irregular pores (Fig. 3). With the increase of hatching space, the density of samples increases and then decreases (Fig 4). The optimal process parameters are laser power of 2000 W, scanning speed of 600 mm/s, hatching space of 0.20 mm, and layer thickness of 0.05 mm. By using these optimal process parameters, a density of 99.9% can

be achieved for the SLM QCr0.8 alloy. The microstructure in the *XOZ* plane is columnar crystal growing along the building direction. The microstructure in the *XOY* plane can be divided into a fine grain region and a coarse grain region (Fig. 7). The fine cellular crystal structure can be observed by scanning electron microscope (SEM). The main phase observed by X-Ray diffractometer (XRD) is α -Cu (Fig. 6). However, Cr phase and Cr_2O_3 phase can be observed by the TEM micrographs. The average size of precipitates is 30 nm (Fig. 10). For the annealed samples after forging, the microstructures are equiaxed crystals with a grain size of 40–60 μm . A large number of granular or long strip precipitates can also be observed in the microstructures, and the size of precipitates is 2–30 μm (Fig. 8). The tensile strength, yield strength, elongation, and electrical conductivity of the SLM QCr0.8 samples are 234.7 MPa, 173.9 MPa, 26.0%, and 37.8% of international annealed copper standard (IACS), respectively. After the aging treatment, the tensile strength, yield strength, elongation, and electrical conductivity are 468.0 MPa, 377.3 MPa, 19.2%, and 98.3% of IACS, respectively (Table 2). The fracture morphologies show that the tensile samples are ductile fractures (Fig. 12).

Conclusions When the process parameters are not suitable, the round pores and irregular pores coexist. The former appears when the input laser energy is too high, while the latter appears when the input laser energy is insufficient or the hatching space is too small. After optimizing the process parameters, the optimal density is 99.9%. Because the forming process and the cooling rate of SLM are different from those of forging and annealing. The microstructures of the SLM samples are different from those of the annealed ones after forging. The microstructures of the SLM samples are columnar crystals growing along the building direction, while those of the annealed samples after forging are equiaxed crystals. For the SLM samples, the size of precipitates is about 30 nm. For the annealed samples after forging, the size of precipitates is 2–30 μm . The tensile strength and yield strength of the SLM samples are higher than those of the annealed samples after forging. However the elongation and electrical conductivity of the SLM samples are lower than those of the annealed samples after forging. After the aging treatment, Cr phases precipitate from the Cu matrix and the strength and conductivity are improved, however the elongation is reduced. This study can promote the development of the SLM copper alloys with high strength and high thermal conductivity. A new method to fabricate the high strength and high thermal conductivity copper alloy parts with complex shapes can be developed.

Key words laser technique; high strength and high conductivity CuCr alloy; laser selective melting; microstructure; mechanical properties; electrical conductivity